

0. 772381

На правах рукописи

ТКАЧУК АНАТОЛИЙ ИВАНОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ И РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
2-ГИДРОКСИЭТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И (МЕТ)АКРИЛАМИДОВ

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Черноголовка – 2008

**Работа выполнена в Институте проблем химической физики
Российской Академии Наук**

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Розенберг Борис Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Арест-Якубович Александр Аронович
Научно-исследовательский физико - химический
институт им. Л.Я.Карпова

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Кузнецов Александр Алексеевич
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН

Ведущая организация: Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Защита состоится « 12 » ноября 2008 года в 10 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической
физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект Ак.
Семенова, д. 1, корпус общего назначения Института проблем химической
физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПХФ РАН
г. Черноголовка, пр. ак. Семенова, д. 1.

Автореферат разослан « 12 » октября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000429046

Джабиев Т.С.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$
2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА)	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$
Акриламид (АА)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}_2$
N-изопропилакриламид (ИПАА)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$
N-метилолакриламид (МАА)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$
N-метилолметакриламид (ММАА)	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$
N,N-диэтанолакриламид (ДЭАА)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H})_2$
N,N-диэтанолметакриламид (ДЭМАА)	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H})_2$
N-метил-N-этанолакриламид (МЭАА)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$
N-метил-N-этанол(мет)акриламид (МЭМАА)	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$
Трет-бутоксид лития (<i>трет</i> -BuOLi)	$(\text{CH}_3)_3\text{COLi}$
Перекись бензоила (ПБ)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$
Персульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

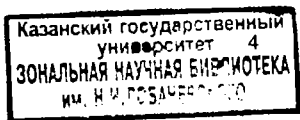
Актуальность проблемы. Анионная полимеризация мономеров акрилового ряда, содержащих группы с подвижным атомом водорода, является привлекательным объектом для исследования, как с научной, так и с практической точки зрения, поскольку открывает новый путь синтеза линейных гетероцепных полимеров, получение которых другими способами либо невозможно, либо крайне затруднительно. Полифункциональность таких мономеров при полимеризации может приводить к образованию макромолекул с различной архитектурой. Кроме того, они способны к реакциям передачи цепи в процессах анионной полимеризации с образованием гетероцепных вместо традиционных карбоцепных полимеров.

Однако, как показал обзор современного состояния проблемы, это направление, несмотря на очевидную привлекательность с точки зрения синтетической полимерной химии, до настоящего времени развивалось очень слабо. Это связано, прежде всего, с недостаточным пониманием кинетики и механизма протекающих при полимеризации реакций из-за больших трудностей исследования сложной смеси различных продуктов полимеризации в подобных системах [1].

В последние годы с целью синтеза новых (мет)акрилатных макромономеров, содержащих гидроксильную и акрилатную концевые группы, исследовался механизм анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов и развита методология количественного контроля состава смесей макромолекул с различными концевыми функциональными группами и сложной архитектурой основных цепей [1]. Синтез таких макромономеров открывает широкие возможности для дальнейшего получения на их основе гребнеобразных, сверхразветвленных и сетчатых полимеров. Было показано, что полимеризация гидроксиалкил(мет)акрилатов приводит к образованию разветвленных сополимеров, содержащих в основной цепи как гетероцепные, так и карбоцепные фрагменты. Кроме того, из-за интенсивного протекания нежелательных реакций межцепного обмена образуются макромолекулы содержащие по две однотипные концевые группы, полиэфирди(мет)акрилатные и полиэфирдиолильные, а также макроциклы, что сильно снижает выход и затрудняет выделение целевых продуктов полимеризации – макромономеров, содержащих гидроксильную и акрилатную концевые группы.

Поэтому, детальное изучение механизма реакций межцепного обмена при анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов и поиск способов их минимизации, как основа для синтеза (мет)акрилатных макромономеров, являлось одной из главных задач настоящего исследования.

Одним из путей устранения реакций межцепного обмена в анионной полимеризации может быть использование мономеров (мет)акриламидного ряда вместо гидроксиалкил(мет)акрилатов, поскольку амидная связь более устойчива к действию нуклеофильных реагентов по сравнению со сложноэфирной связью



гидроксиалкил(мет)акрилатов. Поэтому в настоящей работе ставилась задача изучения кинетики и механизма реакции анионной полимеризации акриламидных и гидроксиалкил(мет)акриламидных мономеров.

Важным шагом в данном направлении являлось расширение круга гидроксиалкил(мет)акриламидных мономеров. Такие высокогидрофильные мономеры также могут быть использованы для создания путем их радикальной полимеризации новых «умных» гидрогелей, линейных и сетчатых амфифильных сополимеров и блок-сополимеров, способных реагировать изменением конформации цепей на внешние воздействия (температуру, pH и ионную силу раствора).

Амфифильные сетчатые полимеры являются перспективными материалами для биотехнологии, биомедицины, гетерогенного катализа, а также для различных приложений в нанотехнологии. Их цепи состоят из последовательности гидрофильных и гидрофобных сегментов, из-за несовместимости которых имеет место микрофазовое, с доменами, имеющими наноразмеры, расслоение полимеров, стабилизированное наличием ковалентных связей между полимерными цепями. Для синтеза таких сополимеров, а также водорастворимых полимеров, необходимо было исследование реакции радикальной полимеризации и сополимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатных и N-гидроксиалкил(мет)акриламидных мономеров с последующим изучением их свойств.

Цель работы в связи с изложенным – разработка синтеза новых метакрилатных макромономеров и других полимеров на основе гидроксиалкил(мет)акрилатных и N-гидроксиалкил(мет)акриламидных мономеров.

В соответствии с поставленной целью исследования были сосредоточены на решении следующих задач:

- изучить детальный механизм конкурирующих реакций роста цепи и межцепного обмена при анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов и осуществить поиск способов регулирования реакционной способности мономеров для устранения побочных реакций межцепного обмена;
- усовершенствовать методики синтеза, выделения и анализа ряда N-гидроксиалкил(мет)акриламидных мономеров;
- изучить кинетические, термодинамические закономерности и механизм анионной полимеризации ряда гидроксиалкил(мет)акриламидных мономеров, а также N-изопропилакриламида и незамещенного акриламида;
- исследовать кинетические закономерности радикальной полимеризации ряда гидроксиалкил(мет)акриламидных мономеров, N-изопропилакриламида и незамещенного акриламида;
- синтезировать амфифильные сетчатые сополимеры методом радикальной сополимеризации гидрофильных мономеров 2-гидроксиэтил(мет)акрилата и N-изопропилакриламида с полиэфирдиметакрилатом в качестве гидрофобного компонента;

- изучить процесс набухания полученных амфифильных сетчатых сополимеров в органических растворителях и в воде в зависимости от их состава.

Научная новизна.

- Впервые детально изучен механизм конкурирующих реакций роста цепи и межатомного обмена при анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата. Показана важная роль образования межмолекулярных комплексов между карбонильными группами молекул мономера и гидроксильными группами, обуславливающих протекание в системе реакций по двум механизмам – «некаталитическому» и «каталитическому». Обнаружено «аномальное» соотношение энергий активации реакций роста цепи и межатомного обмена, вызванное участием гидроксильной группы в модификации двойной связи, сложноэфирной группы мономера, активных растущих центров процесса полимеризации и образующегося полимера. Установлено, что проведение реакции в среде третичных аминов приводит к торможению реакций и межатомного обмена, и роста цепи из-за одновременной дезактивации карбонильной группы и сопряженной с ней двойной связи. Предложено минимизировать межатомный обмен путем использования в анионной полимеризации мономеров (мет)акриламидного ряда вместо гидроксисалкил(мет)акрилатов.

- Впервые изучены кинетические и термодинамические закономерности и механизм анионной полимеризации ряда акриламидных и гидроксисалкил(мет)-акриламидных мономеров. С использованием специально разработанного метода жидкостной хроматографии в критических условиях установлено, что при анионной полимеризации исследуемых мономеров отсутствуют реакции межатомного обмена, приводящие к образованию побочных продуктов. Показано, что анионная полимеризация исследуемых мономеров протекает по кинетическому закону, характерному для “живых” цепей, а продукты полимеризации представляют собой разветвленные сополимеры, содержащие в цепи гетероцепные и карбоцепные фрагменты с концевыми двойными связями C=C и амидными группами; в некоторых макромолекулах обнаружены концевые *трет*-бутоксидные группы от используемого инициатора полимеризации.

- Впервые изучены кинетические и термодинамические закономерности радикальной полимеризации ряда акриламидных и гидроксисалкил(мет)акриламидных мономеров, установлены структуры продуктов полимеризации и показано образование их гидрогелей в воде.

- Предложен новый способ синтеза амфифильных сетчатых сополимеров, заключающийся в радикальной сополимеризации гидрофобных полиэфирди(мет)акрилатов с гидрофильными акриламидными или гидроксисалкил(мет)акрилатными мономерами, и изучено их поведение при набухании в воде и органических растворителях в зависимости от соотношения гидрофильных и гидрофобных компонентов.

- Впервые показано, что продукты анионной полимеризации N-изопропилакриламида и амфифильные сетчатые сополимеры на его основе обладают термочувствительными свойствами.

Научно-практическая значимость работы.

- На основании детального исследования кинетических и термодинамических закономерностей и механизма анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата и ряда акриламидных и гидроксиалкил(мет)акриламидных мономеров удалось устранить реакции межцепного обмена, что позволяет получать без побочных продуктов макромомеры с акрилатной и амидной концевыми группами. Впервые полученный при анионной полимеризации N-изопропилакриламида макромономер обладает термочувствительностью, что представляет интерес для его применения в биотехнологиях.

- Усовершенствованием методик синтеза и выделения в чистом виде расширен круг полифункциональных, водорастворимых N-гидроксиалкил(мет)акриламидных мономеров, при радикальной полимеризацией которых получен ряд новых водорастворимых полимеров и гидрогелей.

- Радикальной сополимеризацией гидрофильных мономеров N-изопропилакриламида и 2-гидроксиэтилметакрилата с гидрофобным полиэфирдиметакрилатом синтезирован ряд новых сетчатых сополимеров, обладающих амфифильными свойствами, что в дальнейшем позволит использовать их в качестве полимерной матрицы для нанокомпозитов. Синтезированные амфифильные сетчатые сополимеры N-изопропилакриламида с полиэфирдиметакрилатом обладают термочувствительными свойствами, что также представляет интерес для применения в биотехнологиях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 6-ти Всероссийских и 1-ой Международной конференции и опубликованы в сборниках тезисов докладов: IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007), XI и XII Всероссийских школах-симпозиумах молодых ученых «Структура и динамика молекулярных систем» (Марий Эл, пансионат «Марий Чодра», 2004 и 2005 г.г.), Малом полимерном конгрессе (Москва, ИНЭОС, 2005г.) Научной конференции отдела полимеров и композиционных материалов (Звенигород, 2005 г.); Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров («Олигомеры - 2005», Одесса, 2005 г.).

Публикации по теме диссертации. Результаты исследования отражены в 15 печатных работах, включая 3 статьи, тезисы докладов конференций и симпозиумов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 11 таблиц. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы из 128 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ содержит обоснование актуальности исследования и формулировку цели работы.

Глава 1 –ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР – содержит анализ литературных данных по кинетике и механизму анионной полимеризации (мет)акрилатных и (мет)акриламидных мономеров, содержащих группу с подвижным атомом водорода. Особое внимание в обзоре уделено работам, посвященным исследованию механизма анионной полимеризации гидроксикал(мет)акрилатных мономеров, а также путям использования продуктов их полимеризации. Небольшой раздел литературного обзора посвящен радикальной полимеризации и сополимеризации указанных мономеров и синтезу на их основе амфифильных сополимеров. На основании обзора литературы сформулированы цели и задачи настоящего исследования.

Глава 2 – ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ – содержит описание способов очистки и анализа исследуемых коммерческих мономеров (2-гидроксипропил(мет)акрилатов, незамещенного акриламида, N-изопропилакриламида), инициаторов (перекиси бензоила, персульфата аммония) и растворителей, а также описание методик синтеза, выделения в чистом виде и анализа исследуемых гидроксилсодержащих акриламидных мономеров и инициатора анионной полимеризации *трет*-бутоксид лития.

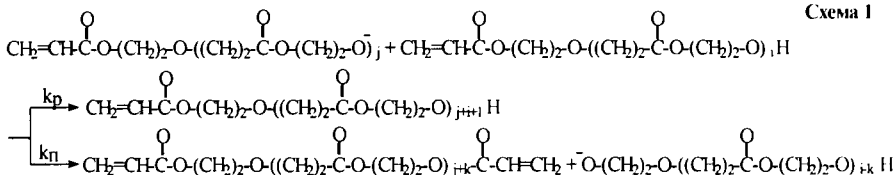
Очень важной частью работы было выделение и очистка мономеров. В отличие от описанных в литературе работ [2], в которых гидроксилсодержащие (мет)акриламидные мономеры ДЭАА, ДЭМАА, МЭАА, МЭАА и МЭМАА использовались для полимеризации сразу после синтеза без выделения и очистки, в настоящем исследовании проводили полимеризацию мономеров, выделенных в чистом виде [3]. В работе также усовершенствованы и описываются методики синтеза, выделения в чистом виде и анализа акриламидных мономеров МАА и ММАА. Необходимо отметить, что выделение в чистом виде всех гидроксилсодержащих акриламидных мономеров выполнялось непосредственно перед проведением реакции полимеризации. Чистоту исходных и синтезируемых мономеров анализировали методами жидкостной хроматографии в эксклюзионном и адсорбционном режимах, разработанными для каждого конкретного соединения.

В данной главе также представлены методики анионной и радикальной полимеризации и сополимеризации исследуемых мономеров, описаны физико-химические методы исследования кинетических и термодинамических закономерностей их полимеризации, а также структуры и свойств синтезируемых продуктов полимеризации. Были использованы такие методы как изотермическая и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК); ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, химическое определение концентрации связей

C=C и жидкостная хроматография в эксклюзионном и адсорбционном режимах в сочетании с УФ-спектроскопией с использованием рефрактометрического (РФ-хроматограммы) и спектрофотометрического (УФ-хроматограммы) детекторов. Для анализа сложных смесей продуктов полимеризации был использован специально разработанный метод хроматографии в критических условиях, позволяющий определять распределение макромолекул по типу функциональностей.

Глава 3 – МЕЖЦЕПНОЙ ОБМЕН ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТОВ.

3.1. Конкуренция реакций роста цепи и межцепного обмена. Синтез макромономера, содержащего концевые (мет)акрильные и гидроксильную группы, анионной полимеризацией ГЭ(М)А осложняется протеканием побочной реакции межцепного обмена, приводящей к образованию макромолекул, имеющих по две однотипные концевые группы – полиэфирди(мет)акрилаты и полиэфирдиоли, а также макроциклов. Чтобы выяснить возможность минимизации образования побочных продуктов реакции путем проведения реакции при пониженных, по сравнению с известными исследованиями [4], температурах (11-30°C), изучена кинетика конкурирующих реакций роста и межцепного обмена при анионной полимеризации ГЭА (схема 1):



Методами эксклюзионной хроматографии и хроматографии в критических условиях изучено накопление макромолекул с различными функциональными концевыми группами наряду с изменением длины образующихся цепей. Наблюдаемое в начальный момент быстрое расходование мономера сопровождается образованием, главным образом, продуктов перэтерификации ГЭА: диакрилата этиленгликоля и этиленгликоля, а также макроциклов (рис. 1). Экстремальный характер зависимости скорости накопления макроциклов свидетельствует об их участии в обменных реакциях сложноэфирных групп и в реакции роста цепи.

Макромономер, при этом, образуется со значительно меньшей скоростью. Наблюдаемый характер изменения величины P_n (рис. 2) образующегося продукта нетипичен для ступенчатой полимеризации и свидетельствует об автоингибировании полимеризации.

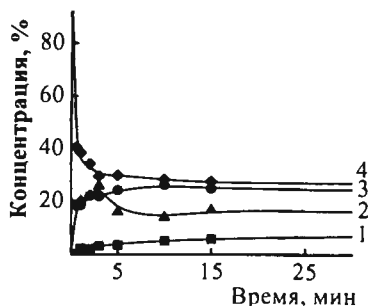


Рис. 1.

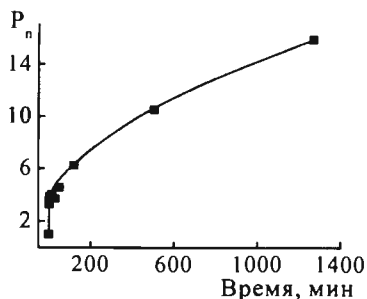


Рис. 2.

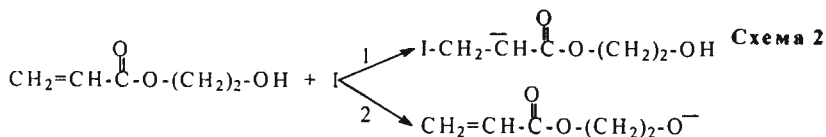
Рис. 1. Кинетика накопления продуктов при анионной полимеризации ГЭА под действием *трет*-BuOLi: 1 – макромономер, 2 – макроциклы, 3 – диакрилат этиленгликоля, 4 – ГЭА; [ГЭА]=8,2 моль/л, [*трет*-BuOLi]=0.14 моль/л; T=20°C.

Рис.2. Кинетика изменения среднечисленной степени полимеризации продуктов при анионной полимеризации ГЭА под действием *трет*-BuOLi; [ГЭА]=8,2 моль/л, [*трет*-BuOLi]=0.14 моль/л; T=20°C.

Измеренные по начальной скорости накопления макромономера и полиэфирдиакрилата величины эффективных констант скорости и энергии активации реакций роста цепи ($k_p = 2,3 \cdot 10^8 \exp(-61,8 \pm 1/RT)$ л/моль·с) и межцепного обмена ($k_n = 4,3 \cdot 10^7 \exp(-49,4 \pm 1/RT)$ л/моль·с), свидетельствуют об «аномальном» для «живой» анионной полимеризации соотношении $E_p - E_n > 0$. Полученный результат можно объяснить, если рассмотреть электронную и пространственную структуры исходного мономера, образующегося полимера и активных растущих центров.

3.2. Роль гидроксильной группы в механизме полимеризации. Наличие в молекуле ГЭА концевой гидроксильной группы приводит к важным следствиям в механизме анионной полимеризации.

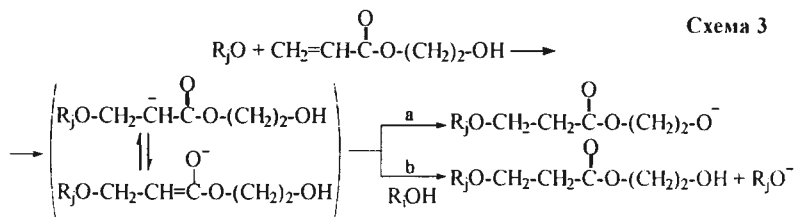
1. На стадии иницирования (схема 2) наряду с традиционным (1) появляется альтернативный (2) механизм, который является определяющим, поскольку нуклеофильность гидроксильной группы гораздо выше, чем двойной связи.



где I – молекула инициатора.

Ранее было установлено [1], что рост цепи обычно протекает в две стадии: присоединение растущего алкоксидного аниона к двойной связи мономера (или макромономера) с промежуточным образованием енолятного аниона и последующий

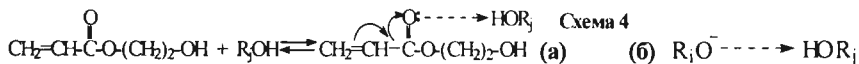
перенос протона с любой гидроксильной группы системы на енолятный анион и регенерацией активного растущего алкоксидного аниона (схема 3):



где $R_jO = CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-(CH_2)_2-O-((CH_2)_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-(CH_2)_2-O)_{j-1}$, $j = 1, 2, 3...$

Такой механизм реакции анионной полимеризации мономеров акрилового ряда, содержащих группы с подвижным атомом водорода, приводит к изомеризации растущей цепи и образованию гетероцепного, а не карбоцепного полимера, как при анионной полимеризации (мет)акрилатов, не содержащих в молекуле мономера гидроксильной группы.

2. Методом ИК-спектроскопии (рис. 3) показано наличие в исходном мономере межмолекулярного взаимодействия кислорода карбонильной группы с гидроксильной группой, что позволяет предположить протекание двух типов реакций: «каталитической» (с ассоциированными молекулами мономера) и «некаталитической» (со свободными молекулами мономера). При этом относительная эффективность «катализа» межцепного обмена выше, чем реакции роста цепи, а доля «каталитических» реакций падает с глубиной превращения из-за расходования гидроксильных групп в каждом акте роста цепи (схема 4 а):



3. Присутствие гидроксильной группы понижает реакционную способность также и алкоксидного аниона вследствие образования ассоциатов (схема 4 б). Порядок реакции анионной полимеризации по концентрации связей $C=C$, равный 2 до степени конверсии $\alpha \leq 0,6$ и уменьшающийся с увеличением глубины превращения (рис. 4), подтверждает гипотезу о двойственном механизме («каталитическом» и «некаталитическом») роста цепи и межцепного обмена.

Образование в полимеризующейся системе ассоциированного с гидроксильной группой растущего алкоксидного аниона дает основание для предположения, что рост цепи происходит по одностадийному механизму (схема 5). Роль такого механизма понижается с увеличением глубины превращения и, соответственно, с уменьшением количества ассоциированных алкоксидных анионов, когда возрастает роль двухстадийного механизма роста цепи (схема 3):

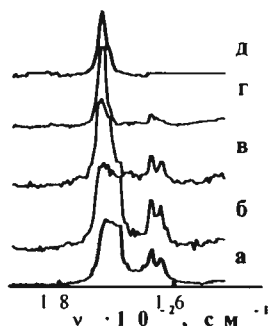


Рис. 3.

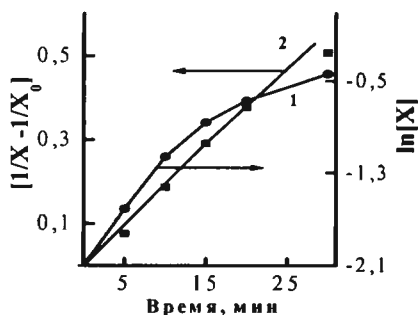


Рис. 4.

Рис. 3. ИК – спектры ГЭА с добавками диметилбензиламина, моль/л: а – 0; б – 3.5; в – 5.8; г – 6.2 и д – в разбавленном растворе CCl_4 ; $[\text{ГЭА}] = 6.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Рис. 4. Кинетическая кривая анионной полимеризации ГЭА под действием *трет*-BuOLi в координатах уравнений первого (1) и второго (2) порядка по концентрации связей $\text{C}=\text{C}$ (X). $[\text{ГЭА}] = 8.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{трет-BuOLi}] = 0.14$ моль/л; $T = 23^\circ\text{C}$

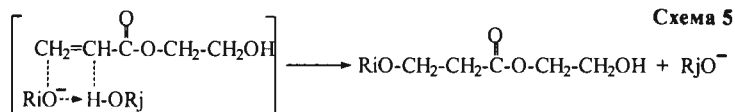
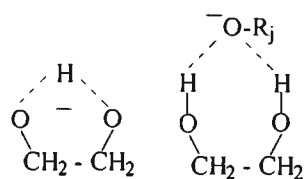


Схема 5

Предложенный одностадийный механизм, однако, требует дальнейших исследований и доказательств.

4. Особое значение имеют прочные циклические комплексы растущего алкоксидного аниона с гидроксильными группами этиленгликоля и моноалкоголя этиленгликоля, образующимися первоначально вследствие быстрой реакции междепного обмена.

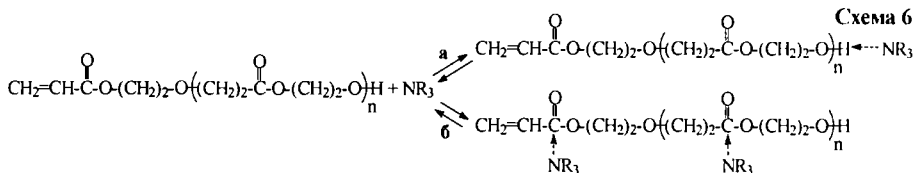


Наличие таких комплексов, показанных ранее квантово-механическими расчетами, понижает эффективную концентрацию растущих активных центров и, соответственно, скорость реакций роста цепи и междепного обмена на начальных стадиях полимеризации (рис. 1, 2).

3.3. Влияние третичных аминов на анионную полимеризацию 2-гидроксиэтилакрилата

Для устранения «каталитической» реакции, определяющей скорость реакции междепного обмена, анионную полимеризацию ГЭА проводили в среде третичных аминов. Присутствие большого количества электронодонорных молекул в исходной полимеризационной системе должно не только связывать концевые гидроксильные группы мономеров и растущих цепей в комплексы (схема 5а), тем самым снижая концентрацию активированных гидроксильной группой

карбонильных групп, но и понижать реакционную способность концевых и срединных карбонильных групп олигомера за счет их комплексообразования с третичными аминами (схема 5б):



ИК-спектрами (рис. 3) подтверждено, что добавки третичных аминов устраняют образование ассоциатов карбонильной и гидроксильной групп. Однако анализ продуктов реакции показал, что проведение анионной полимеризации ГЭА в среде третичных аминов привело одновременно к снижению как скорости обмена цепей при атаке карбонильного атома углерода сложноэфирной группы растущим активным центром, так и скорости присоединения активного растущего центра к двойной связи, т.е. скорости полимеризации. Это означает, что подавление образования межмолекулярной водородной связи одновременно дезактивирует по отношению к нуклеофильной атаке оба реакционных центра – двойную связь и карбонильный атом углерода сложноэфирной группы.

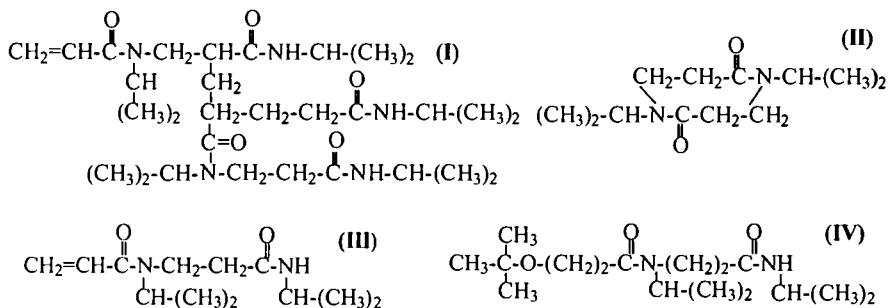
Таким образом, проведен сравнительный анализ кинетических особенностей реакций роста цепи и мецепного обмена при анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата. Определены кинетические параметры изученных реакций. Обнаружено anomальное соотношение энергий активации роста цепи и мецепного обмена, связанное с участием гидроксильной группы в изменении реакционной способности двойной связи и сложноэфирной группы исходного мономера, образующегося полимера и растущих активных центров полимеризации. Обнаружен эффект автоингибирования полимеризации, обусловленный образованием в начале реакции этиленгликоля и его алкоголята, находящихся в виде Н-связанных циклических комплексов. Показано, что подавление реакции мецепного обмена добавками третичных аминов невозможно из-за одновременного снижения скорости роста реакций мецепного обмена и роста цепи.

Глава 4 – ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДНЫХ МОНОМЕРОВ.

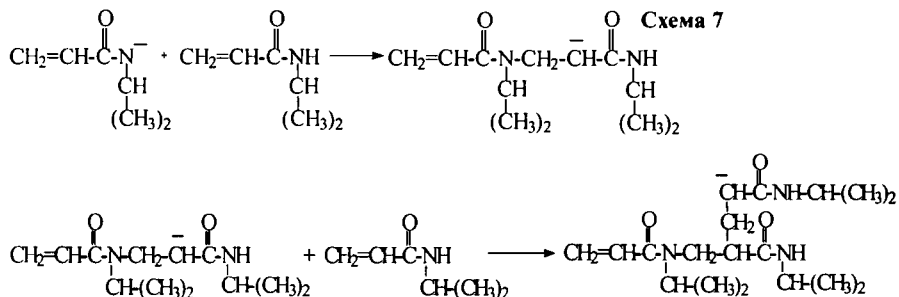
4.1. Некоторые физико-химические свойства продуктов анионной полимеризации акриламидных мономеров. Продукты анионной полимеризации акриламида, МАА и ИПАА охарактеризованы температурами стеклования и плавления ($T_g/T_{пл}, ^\circ\text{C}$: ИПАА = 58/167; АА = 143/129; МАА = 33/86). Изучена их растворимость в воде и органических растворителях. Показано, что олигомер ИПАА

хорошо растворяется в полярных органических растворителях и обладает **термочувствительностью**. Это явление описано в литературе [5] для карбоцепных продуктов радикальной полимеризацией ИПАА и впервые наблюдается для гетероцепного полимера, полученного анионной полимеризацией ИПАА.

Методом хроматографии в критических условиях (рис. 5) установлено **отсутствие распределения по функциональностям в конечном продукте анионной полимеризации ИПАА**. Это означает, что реакция межцепного обмена, приводящая к образованию побочных продуктов, весьма характерная для анионной полимеризации акрилатов, не протекает при анионной полимеризации ИПАА, что полностью соответствует нашим ожиданиям. По результатам эксклюзионной (рис. 6) и адсорбционной хроматографии в сочетании с УФ- и ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией установлено, что продукт анионной полимеризации ИПАА представляет собой олигомер (около 80 %), содержащий в своей структуре (I) примерно в равных соотношениях гетероцепи и карбоцепи с концевыми С=С связями и амидными группами С(О)N<, а низкомолекулярная фракция (около 20 %) включает циклический (II) и линейный (III) димеры, и следы продукта присоединения инициатора к димеру (IV), содержащего *трет*-бутоксидную группу:



Гетероцепные и карбоцепные фрагменты цепей (I) образуются по следующим реакциям (схема 7):



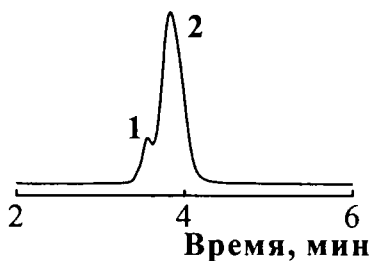


Рис. 5

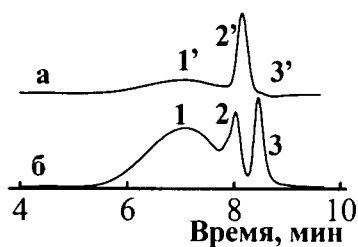


Рис. 6.

Рис. 5. Хроматограмма в критических условиях продукта анионной полимеризации ИПАА, $[ИПАА]_0/[n\text{-}pr\text{-}et\text{-}BuOLi]_0=10$; $T=60^\circ\text{C}$.

Рис. 6. Эксклюзионные РФ- (а) и УФ-хроматограммы (б) ($\lambda=240\text{ нм}$) продукта анионной полимеризации ИПАА; $[ИПАА]_0/[n\text{-}pr\text{-}et\text{-}BuOLi]_0=10$; $T=60^\circ\text{C}$

4.2. Молекулярно-массовые характеристики. Экспериментальные значения степени полимеризации $P_{n, \text{экс}}$ продуктов анионной полимеризации ИПАА, полученные методом ЭХ, линейно возрастают с конверсией α и описываются выражением (1):

$$P_n = \frac{\alpha[M]_0}{[I]_0}, \quad (1)$$

где $[M]_0$ и $[I]_0$ – начальная молярная концентрация мономера и инициатора.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные степени анионной полимеризации олигомеров ИПАА, акриламида и МАА.

Мономер	Значения $P_{n, \text{э}}$	
	расчетные	экспериментальные
ИПАА	9.9	9.1
	15.0	7.6
	19.8	7.4
	30.2	7.1
	40.0	6.6
Акриламид	13.1	12.6
	23.1	21.5
	57.7	56.5
	58.4	48.5
	65.5	58.3
МАО	36.8	34.6

Молекулярные массы образующихся олигомеров ИПАА составляют от 800 до 1500 с ММР менее 2. Предельные экспериментальные значения $P_{n, \text{э}}$ изученных акриламидных мономеров (табл. 1) близки к предельным расчетным значениям $P_{n, \text{э}}$. Полученные экспериментальные факты однозначно свидетельствуют о том, что растущие полимерные цепи в исследуемых системах развиваются по кинетическому закону, характерному для “живых” цепей, а сама полимеризационная система в

отсутствие агентов обрыва и передачи цепей является “живущей”.

4.3. Термодинамические и кинетические особенности анионной полимеризации акриламидных мономеров. На основании сравнения рассчитанных по методу инкрементов и экспериментальных значений энтальпий анионной и радикальной полимеризации изученных мономеров, суммированных в таблице 3, сделан вывод о

том, что при анионной полимеризации образуются цепи, содержащие фрагменты как гетероцепной, так и карбоцепной структуры. Действительно, при полимеризации акриламида образуется сополимер, содержащий около 20% карбоцепных фрагментов. В то же время, присутствие электронодонорного алкильного заместителя в амидной группе ИПАА, повышающего нуклеофильность промежуточно образующегося карбаниона при присоединении растущего амидного аниона к двойной связи мономера, приводит к формированию сополимера с содержанием карбоцепных фрагментов ~60%.

Таблица 2. Энтальпии анионной полимеризации некоторых акриламидных мономеров

Мономер	$-\Delta H_{\text{экср}}$ при анионной полимеризации, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{расч}}$ гетероцепных фрагментов, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{экср}}$ карбоцепных фрагментов, кДж/моль	Соотношение гетеро- и карбоцепных фрагментов
Акриламид	36.5 ± 2.0	25.5	75.8 ± 2.0	0.78:0.22
ИПАА	52.3 ± 2.0	17.1	75.7 ± 2.0	0.40:0.60
МАО	42.5 ± 2.0	15.5	86.0 ± 2.0	0.62:0.38

Кинетические кривые анионной полимеризации ИПАА (рис. 7) свидетельствуют об автоускоряющемся характере реакции, а начальные участки кинетических кривых, предшествующие автоускорению, сокращаются при увеличении концентрации *трет*-BuOLi. Автоускорение процесса выражено гораздо слабее при анионной полимеризации акриламида и не проявляется при полимеризации МАО. Приведенные значения максимальной скорости анионной полимеризации ИПАА, акриламида и МАО $(w/M)_{\text{max}}$ описываются выражением (2) (рис.8):

$$(w/M)_{\text{max}} = k_p^{\text{эф}} \cdot [\text{трет-BuOLi}]_0, \quad (2)$$

где $k_p^{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости роста цепи.

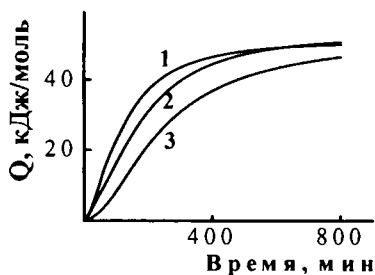


Рис. 7.

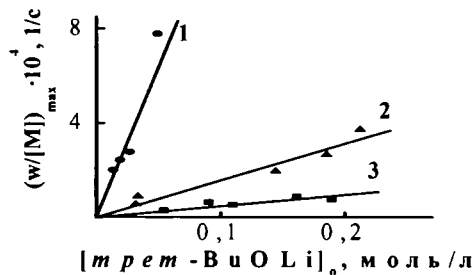


Рис. 8 .

Рис. 7. Кинетические кривые анионной полимеризации ИПАА в ТГФ при мольном соотношении $[\text{ИПАА}]_0 : [\text{трет-BuOLi}]_0 = 9.9$ (1), 19.8 (2) и 30.2 (3); $T = 60^\circ\text{C}$.

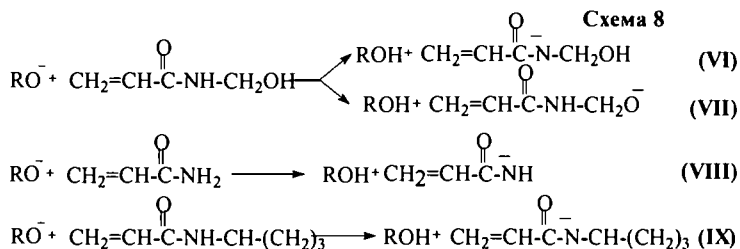
Рис. 8. Зависимость приведенной максимальной скорости анионной полимеризации от концентрации *трет*-BuOLi: 1 – МАО, 2 – акриламид, 3 – ИПАА; $T = 60^\circ\text{C}$

По наклону полученных прямых вычислены эффективные значения констант скорости и энергий активации реакций анионной полимеризации изученных мономеров (табл. 3).

Мономер	$k_p^{\text{эф}} \times 10^4$, л/моль·с	$E_a^{\text{эф}}$, кДж/моль
ИПАА	4.4	72.7 ± 7.1
Акриламид	12.6	43.9 ± 2.1
МАО	122	35.1 ± 5.8

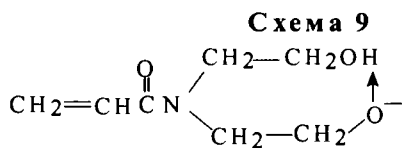
Таблица 3. Эффективные константы скорости при 60°C, энергии активации анионной полимеризации акриламидных мономеров и температуры стеклования и плавления образующихся полимеров.

Из приведенных результатов следует, что величины констант скорости анионной полимеризации акриламидных мономеров убывают, а энергии активации возрастают в ряду МАО – акриламид – ИПАА. Такая закономерность, очевидно, обусловлена строением акриламидных мономеров и, соответственно, строением образующихся активных центров, которые можно представить следующим образом (схема 8):



МАО содержит два типа лабильных атома водорода в гидроксильной и амидной группах и может образовывать два типа активных центров: анион с зарядом на атоме азота амидной группы (VI) и алкоксианион (VII). Очевидно, что, ввиду значительно большей кислотности атома водорода в группе OH по сравнению с группой NH, полимеризация в основном инициируется через алкоксидный активный центр (VII), что согласуется с данными ^1H ЯМР-спектроскопии. При полимеризации акриламида перенос протона от амидной группы мономера (VIII) происходит легче, чем от амидной группы ИПАА (IX), в котором подвижный атом водорода стерически экранирован присутствием объемной изо-пропильной группы.

При попытке провести анионную полимеризацию ДЭАА и ДЭМАО под действием *tert*-BuOLi тепловыделения не наблюдалось вовсе, что, вместе с фактом отсутствия расходования двойных связей, однозначно свидетельствует об их неспособности к анионной полимеризации. Наиболее важной причиной инертности указанных



мономеров является низкая реакционная способность растущего активного центра, алкоксианиона. Из-за образования прочного внутримолекулярного комплекса с соседней гидроксильной группой, доказанного ИК-

спектрами, происходит практически полная дезактивация нуклеофильных свойств этого алкоксианиона (схема 9).

Таким образом, на основании термодинамических, кинетических и структурных исследований анионной полимеризации рассматриваемых мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода, сделаны следующие выводы:

- 1) С кинетической точки зрения такие полимеризационные системы характеризуются “живущим” характером, а реакция мецепного обмена, весьма характерная для анионной полимеризации акрилатов, отсутствует при анионной полимеризации ИПАА.
- 2) Гетероцепной механизм анионной полимеризации осуществляется путем передачи активного протона амидной группы в каждом акте роста цепи, сопровождающейся изомеризацией основной цепи.
- 3) Реакция анионной полимеризации ИПАА протекает с образованием разветвленного сополимера с фрагментами гетеро- и карбоцепей, содержащих акрилатные и амидные концевые группы.

К аналогичным результатам приводит, как уже упоминалось выше, и анионная полимеризация гидроксикарил(мет)акрилатов. Эти два класса хорошо изученных мономеров, содержащих группы с лабильными атомами водорода, из-за осуществления актов передачи их на карбанион, образующийся при присоединении растущего алкоксидного или амидного аниона к двойной связи, полимеризуются с изомеризацией полимерной цепи. При этом, в синтезируемом полимере появляются амидные и сложноэфирные группы. Взаимодействие промежуточного карбаниона непосредственно с двойной связью приводит к формированию карбоцепных фрагментов и, в конечном счете, разветвленных сополимеров. Это один из тех известных редких примеров в полимерной химии, когда на основе одного мономера можно получить сополимер из-за протекания актов передачи цепи, сопровождающихся изомеризацией с образованием гетероцепных фрагментов. Интенсивность этой реакции и, соответственно, состав получающегося сополимера определяется подвижностью атома водорода в мономере. Чем ниже кислотность группы, имеющей подвижный атом водорода, тем меньше вклад передачи цепи и, соответственно, меньше гетероцепных фрагментов в сополимере.

Глава 5 – ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АКРИЛАМИДНЫХ МОНОМЕРОВ

5.1. Строение и некоторые свойства продуктов радикальной полимеризации акриламидных мономеров. В работе установлено, что продукты радикальной полимеризации ДЭАА, МЭАА, МАА и ММАА, ИПАА и незамещенного акриламида, полученные при иницировании ПБ и персульфатом аммония, представляют собой растворимые в воде и спиртах твердые бесцветные вещества, охарактеризованные температурами плавления и стеклования (табл. 4). Как и следовало ожидать, в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР полученных полимеров содержатся сигналы фрагментов

основных карбоцепей, боковых ответвлений и концевых двойных связей, а также слабые сигналы двойных связей низкомолекулярных примесей исходных мономеров или димеров. Необходимым условием получения растворимых полимеров при радикальной полимеризации гидроксилсодержащих мономеров ДЭАА, МЭАА, МАА и ММАА было удаление следов содержащих более одной двойной связи амидоэфиров из мономеров ДЭАА и МЭАА и метиленбис(мет)акриламида – из МАА и ММАА непосредственно перед проведением реакции. Несоблюдение данного условия приводило к образованию сшитых полимеров, не растворимых в воде и органических растворителях, а образующих набухающие в воде гидрогели.

Таблица 4. Энтальпии и эффективные значения констант скорости радикальной полимеризации акриламидных мономеров при 60°C, температуры стеклования (T_g) и плавления ($T_{пл}$) полимеров.

Мономеры	Растворитель	$-\Delta H$, кДж/моль	$k_{эф} \times 10^3$, л ^{0.5} /моль ^{0.5} ·с	$T_g/T_{пл}$, °C
ИПАА	ТГФ	76±2.0	1.4	99/183
АА	ТГФ	76±2.0	2.7	145/–
ДЭАА	H ₂ O	–	19.6	75/–
ДЭАА	ДМФА	66±2.0	1.0	–
МАА	ТГФ	86±2.0	6.8	–
МАА	H ₂ O	65±2.0	23.6	102/–
ММАА	H ₂ O	66±2.0	0.5	50/160
МЭАА	ТГФ	79±2.0	1.7	80/–
МЭАА	H ₂ O	83±2.0	13.1	85/–

Продукт полимеризации ИПАА под действием ПБ является весьма неоднородным, как показал анализ методом эксклюзионной хроматографии в сочетании с УФ-спектроскопией (рис. 9). Кроме олигомерной фракции, в нем присутствует до 25% низкомолекулярной фракции (рис. 9 а, б), состоящей из смеси продукта, характеризующегося наличием двойных связей и циклического соединения (рис. 9 в). Первый продукт, вероятно, образован по реакции передачи цепи на мономер (схема 10):

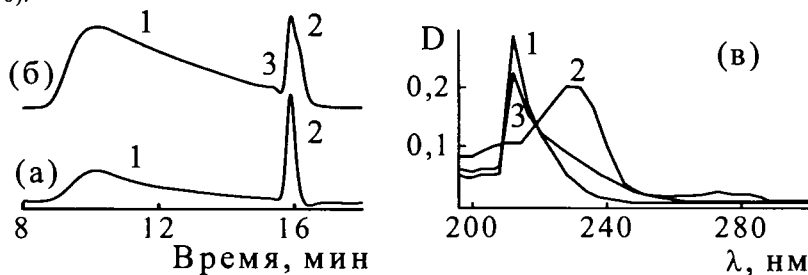


Рис. 9. Эксклюзионные хроматограммы продукта радикальной полимеризации ИПАА в ТГФ: (а)УФ-, (б) УФ-хроматограммы, (в)УФ-спектры фракций 1, 2 и 3; $T=60^\circ\text{C}$

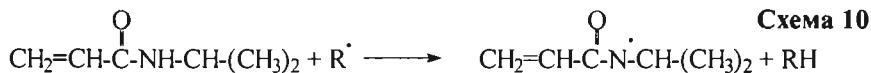


Схема 10

Циклическое соединение может получаться при атаке растущего радикала на свою собственную концевую двойную связь у молекул, образовавшихся после передачи цепи на мономер. Приведенные результаты объясняют сравнительно низкую степень полимеризации и повышенную полидисперсность образующегося полимера. Величина среднечисленной степени полимеризации полиИПАА не превышает 40, $M_n \approx (1.5 - 4.5) \times 10^3$, $M_w/M_n \approx 4.7 - 10$. Можно было ожидать, что аналогичные реакции будут характерны и для других обсуждаемых в работе мономеров. В отличие от ИПАА, МАА и ММАА, мономеры ДЭАА и МЭАА не содержат атомов водорода при азоте, поэтому для них реакции передачи на мономер и полимер должны быть значительно менее интенсивны, а полимеры должны иметь более высокую степень полимеризации и более узкое ММР. Однако не удалось подобрать условия для анализа указанных полимеров в режиме эксклюзионной хроматографии, поскольку эти полимеры склонны к адсорбции даже на неполярных сорбентах.

В присутствии контролируемого (0.3–0.8 мас.%) количества полифункционального реагента в исходных реакционных системах в воде образуются сшитые гели. Как было показано методом светорассеяния, полимерные гидрогели акриламида, МАА и ДЭАА не претерпевают фазовых превращений в интервале 7–95°C, в то время как система полиИПАА–вода при массовой доле полимера в растворе $w_2=0.045-0.003$ обладает НКТП=33°C, что согласуется с литературными данными [5].

5.2. Термодинамические параметры и кинетические закономерности радикальной полимеризации акриламидных мономеров. На рисунках 10 и 11 приведены типичные кинетические кривые тепловыделения при радикальной полимеризации МАА, ИПАА, ДЭАА, МЭАА и акриламида при иницировании ПБ в тетрагидрофуране и персульфатом аммония в воде. Измеренные энтальпии радикальной полимеризации ($-\Delta H$) исследованных мономеров имеют значения 75 – 86 кДж/моль (табл. 4), близкие к величине энтальпии полимеризации акриламида (83 кДж/моль), опубликованной в литературе [6].

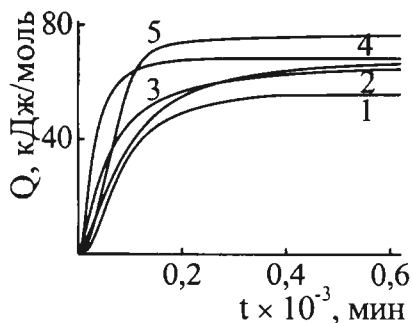


Рис. 10 Кривые тепловыделения при радикальной полимеризации акриламидных мономеров: ДЭАА (1), ИПАА (2), акриламида (3), МАА (4) и МЭАА (5) в ДМФА (1) и в ТГФ (2 - 5); [ПБ]=2 мас. %; T=60°C.

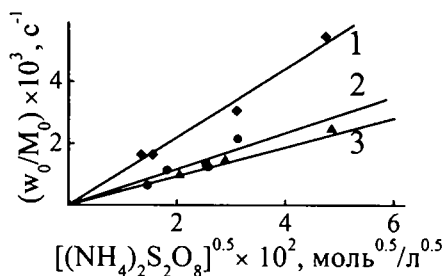


Рис. 11. Кривые тепловыделения при радикальной полимеризации акриламидных мономеров МЭАА (1) и ДЭАА (2) в воде; $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=0.2$ мас. %; $T=40^\circ\text{C}$.

Зависимости приведенной начальной скорости полимеризации акриламидных мономеров $(w/M)_0$ от $[I]_0$ (рис. 12 и 13) описываются уравнением (3) [7]:

$$(w/M)_0 = k_p(k_i/k_t)^{0.5}[I]_0^{0.5}, \quad (3)$$

где k_p , k_i и k_t – константы скорости роста, иницирования и обрыва цепи, соответственно, а $[I]_0$ – исходная концентрация инициатора.

Величины эффективных констант скорости полимеризации исследованных акриламидных мономеров при 60°C (табл. 4) свидетельствуют, что **реакционная способность исследованных акриламидных мономеров изменяется в ряду МЭАА>акриламид>МЭАА>ИПАА>ДЭАА>>ММАА**. При этом эффективная константа скорости полимеризации ММАА почти в 5 раз ниже аналогичной величины для МЭАА. Реакция радикальной полимеризации **полимеризация ДЭМАА и МЭМАА**, как было обнаружено, **не протекает** под действием ПБ в растворе ДМФА или в блоке при $65-90^\circ\text{C}$, а также при иницировании персульфатом аммония в воде при $50-60^\circ\text{C}$.

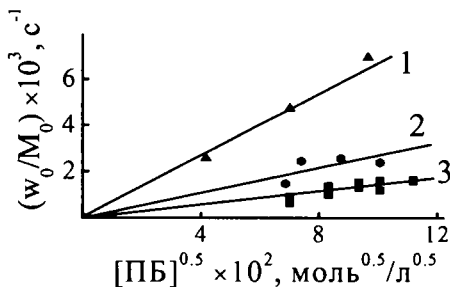


Рис. 12. Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации акриламидных мономеров МЭАА (1), акриламида (2), ИПАА (3) в ТГФ от концентрации ПБ; $T=60^\circ\text{C}$.

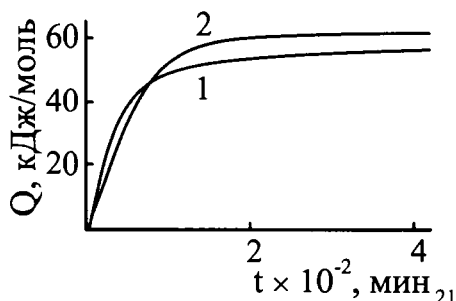
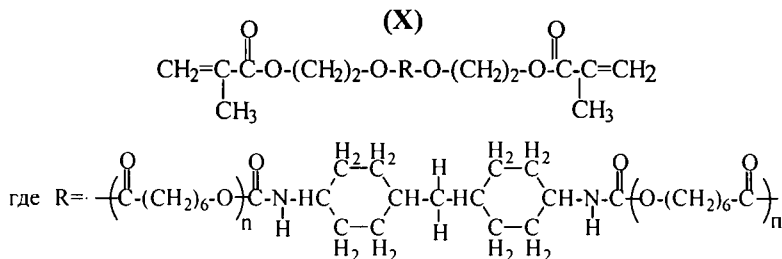


Рис. 13. Зависимость приведенной начальной скорости полимеризации акриламидных мономеров ДЭАА (1), акриламида (2) и МЭАА (3) в воде от концентрации персульфата аммония; $T=40^\circ\text{C}$.

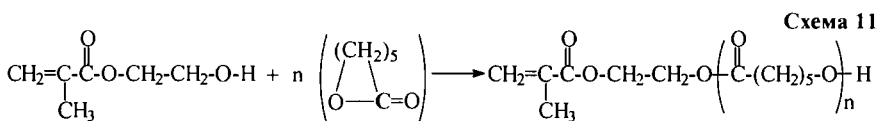
Таким образом, в соответствии с известными литературными данными [7], реакционная способность изученных метакриламидных производных ниже, чем соответствующих мономеров, не имеющих метильного заместителя у α -углеродного атома двойной связи.

Глава 6 – СИНТЕЗ АМФИФИЛЬНЫХ СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

6.1. О синтезе амфифильных сетчатых сополимеров. Выше приведенные результаты исследования радикальной гомополимеризации метакриламидных мономеров использованы при синтезе амфифильных сетчатых сополимеров, которые получали по реакции радикальной сополимеризации гидрофильных мономеров ГЭА и ИПАА со специально синтезированным гидрофобным полиэфирдиметакрилатом ПЭДМА, имеющим следующую формулу (X):



ПЭДМА, полученный по разработанному в работе [8] методу конденсации с дициклогексилметандиизоцианатом высокочистого макромономера, специально синтезированного анионно-координационной полимеризацией ϵ -капролактона (КЛ) и ГЭА [9] (Схема 11), имеет полиэфирную структуру основной цепи с контролируемой длиной и концевыми метакрилатной и гидроксильной функциональными группами:



6.2. Физико-химические свойства полученных гомо- и сополимеров

Сополимеризация указанных мономеров с ПЭДМА, которую проводили при варьировании массовой доли ПЭДМА w_2 от 0.15 до 0.98, приводит к образованию нерастворимых в воде и органических растворителях сополимеров. Значения предельных степеней конверсии мономеров (α_∞), вычисленные по выходу сополимеров, равны 0.9-0.98, а величины золь-фракций находятся в согласии с выходом полимеров, т.е. исследованные реакции проходят до предельной глубины превращения. Это означает, что состав синтезированных сополимеров близок к исходному составу мономеров и соотношения гидрофобных и гидрофильных фрагментов в продуктах сополимеризации такие же, как и в исходных системах.

Измеренные методом ДСК температуры стеклования полученных сополимеров ИПАА-ПЭДМА и ГЭМА-ПЭДМА имеют значения, промежуточные между температурами стеклования гомополимеров (табл. 5), что свидетельствует о **статистическом распределении звеньев в цепях сополимеров.**

Таблица 5. Равновесные степени (S_x) и константы скорости набухания (k) в воде, толуоле и тетрагидрофуране при 16°C, температуры плавления ($T_{пл}$) и стеклования ($T_{ст}$) гомополимеров ПЭДМА, ИПАА, ПГЭМА и сетчатых сополимеров ПЭДМА-ИПАА и ПЭДМА-ГЭМА в зависимости от их состава

Система мономеров	w_2^*	S_x			$k \times 10^3, \text{мин}^{-1}$			$T_{ст},$ °C	$T_{пл},$ °C
		вода	ТГФ	толуол	вода	ТГФ	толуол		
ПЭДМА	1	0.02	11.0	7.9	–	10.3	7.0	-46.8	41.4
ИПАА	0	р.**	р.**	0.04	р.**	р.**	0.04	100	182
ИПАА- ПЭДМА	0.17	2.6	–	0.2	8.3	–	–	–	–
ИПАА- ПЭДМА	0.2	3.4	–	0.36	3.8	–	1.2	87	–
ИПАА- ПЭДМА	0.26	2.0	–	0.3	1.9	–	1.5	92	–
ИПАА- ПЭДМА	0.33	1.0	–	0.57	0.5	–	3.8	80	–
ИПАА- ПЭДМА	0.5	0.1	8.8	0.9	0.1	2.2	2.4	43.2	–
ИПАА- ПЭДМА	0.67	0.06	9.2	1.62	–	2.6	5.8	43.0	–
ИПАА- ПЭДМА	0.8	0.02	14.4	4.1	–	10.8	3.1	-41.5	44.4
ГЭМА- ПЭДМА	0	0.7	0.5	0.07	11.4	1.8	–	87	–
ГЭМА- ПЭДМА	0.14	0.3	1.85	0.07	3.6	1.9	–	73.5	–
ГЭМА- ПЭДМА	0.2	0.3	2.6	0.1	3.3	3.1	1.0	81.6	–
ГЭМА- ПЭДМА	0.33	0.2	3.1	0.2	3.2	3.5	2.0	41.0	–
ГЭМА- ПЭДМА	0.48	0.2	3.7	0.7	3.1	5.1	–	41.4	–
ГЭМА- ПЭДМА	0.89	0.02	5.5	3.3	0	7.7	12.3	-41.4	40.0
ГЭМА- ПЭДМА	0.98	0.02	4.8	3.1	0	10.3	–	-49.9	38.4

w_2 – массовая доля ПЭДМА; **р. – растворяется полностью

При радикальной гомополимеризации ПЭДМА, а также ГЭМА, содержащего 3% примеси диметакрилата, образуются сетчатые, не растворимые в воде и органических растворителях, полимеры, соответственно, ППЭДМА и ПГЭМА. Гомополимеризация ИПАА, как было показано выше, приводит к образованию линейного полимера,

который полностью растворяется в ТГФ и в воде при 16°C и не растворяется в толуоле.

Кинетику набухания гомо- и сополимеров в воде, толуоле и ТГФ при 16°C изучали весовым методом с использованием известной формулы (4) для вычисления степени набухания S [10]:

$$S = (m - m_0)/m_0, \quad (4)$$

где m_0 и m - масса сухого полимера и во времени t , соответственно.

Кинетические кривые набухания полученных гомо- и сополимеров в воде, толуоле и ТГФ имеют запределивающийся характер (рис. 14) и описываются уравнением (5):

$$\ln (S_x - S) = \ln S_\infty - kt, \quad (5)$$

где k - константа скорости набухания, S и S_x - степень набухания полимера в момент времени t и при равновесии.

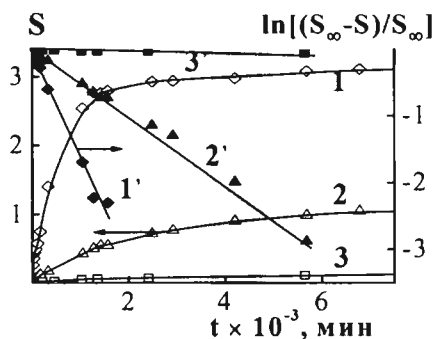


Рис. 14. Кинетические кривые набухания в воде и их полулогарифмические анаморфозы сополимеров ИПАА-ПЭДМА при массовой доле ПЭДМА w_2 : 1, 1' - 0.2; 2, 2' - 0.33; 3, 3' - 0.5; $T=16^\circ\text{C}$

Из таблицы 5 видно, что величины равновесной степени и констант скорости набухания гомополимера ПЭДМА в ТГФ имеют более высокие значения по сравнению с аналогичными величинами в малополярном толуоле, в то время как в воде набухание не наблюдается. ПГЭМА в воде набухает быстрее и до большего равновесного значения, чем в менее полярном ТГФ, а в малополярном толуоле набухания ПГЭМА не происходит. ПолиИПАА, как уже упоминалось выше, растворяется в воде и ТГФ и не растворяется в толуоле.

Приведенные характеристики набухания полученных сополимеров ИПАА-ПЭДМА и ГЭМА-ПЭДМА зависят от их состава (табл. 5, рис. 15, 16). Как и следовало ожидать, исходя из закономерностей набухания соответствующих гомополимеров, при увеличении массовой доли гидрофобного фрагмента ПЭДМА w_2 и, следовательно, густоты сшивки, величины равновесных степеней набухания S_x , как сополимеров ИПАА-ПЭДМА, так и сополимеров ГЭМА-ПЭДМА уменьшаются в воде и увеличиваются в толуоле и ТГФ. Наибольшие значения равновесной степени набухания изученных сополимеров наблюдаются в ТГФ, что находится в соответствии с их химической природой.

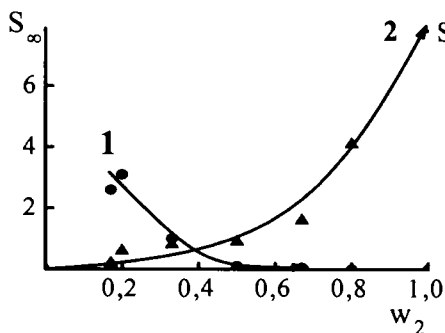


Рис. 15.

Рис. 15. Зависимость предельной степени набухания в воде (1) и в толуоле (2) сетчатых сополимеров ИПАА–ПЭДМА от массовой доли ПЭДМА w_2 .

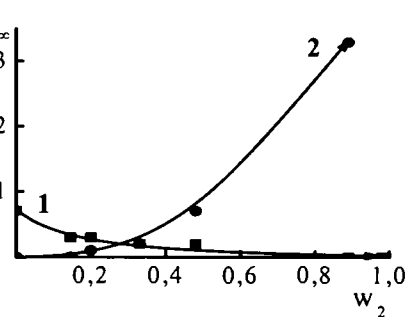


Рис. 16.

Рис. 16. Зависимость предельной степени набухания в воде (1) и в толуоле (2) сетчатых сополимеров ГЭМА–ПЭДМА от массовой доли ПЭДМА.

Величины констант скорости набухания сополимеров ГЭМА–ПЭДМА в воде и органических растворителях, а также сополимеров ИПАА–ПЭДМА в воде изменяются в зависимости от w_2 аналогичным образом: в воде – убывают, а в ТГФ и толуоле – возрастают. Однако такая закономерность отсутствует для величин констант скорости набухания сополимеров ИПАА–ПЭДМА в толуоле (табл. 5). Вероятно, такое поведение сополимеров в толуоле связано с разнонаправленным влиянием увеличения содержания ПЭДМА w_2 на скорость процесса набухания. С одной стороны, рост w_2 приводит к увеличению сродства сополимера к толуолу, способствующего набуханию сополимера. С другой стороны, увеличение густоты сшивки при возрастании w_2 замедляет процесс набухания. При этом соответствующие характеристики набухания в толуоле несколько выше, чем в воде.

Нагревание до 60°C набухших в воде при 16°C образцов сополимеров ИПАА–ПЭДМА вызывает их коллапс и помутнение. Зависимость S_∞ (рис. 17) для сополимеров ИПАА–ПЭДМА от температуры при w_2 , равном 0.33 и 0.5, имеет явно выраженный экстремальный характер. При этом максимальная величина предельной степени набухания наблюдается при температуре 21°C.

Такое поведение сополимеров ИПАА–ПЭДМА более ярко выражено при большем содержании ИПАА в сополимере ($w_2=0.33$) и свидетельствует о том, что при нагревании выше 21°C имеет место фазовое расслоение, т.е. синтезированные амфифильные сополимеры ИПАА–ПЭДМА обладают термочувствительностью.

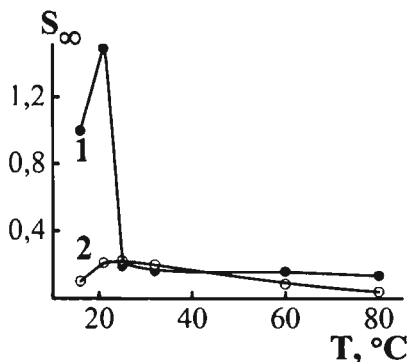


Рис. 17. Зависимость предельной степени набухания в воде сетчатых сополимеров ИПАА–ПЭДМА от температуры при массовой доле ПЭДМА w_2 : 1–0.33; 2 – 0.5.

Этот факт согласуется с описанными выше данными о том, что мономер ИПАА и его гомополимер обладают НКТР в воде при 26 – 37°C. В отличие от сополимеров ИПАА–ПЭДМА, равновесная степень набухания сополимеров ГЭМА–ПЭДМА не чувствительна к изменению температуры от 16 до 80°C.

Таким образом, предложенный метод синтеза новых сетчатых сополимеров на основе гидрофобного полиэфирдиметакрилата и гидрофильных (мет)акрилатных и акриламидных сомономеров позволяет варьировать их амфифильные свойства в широких пределах в зависимости от их состава и природы гидрофильного компонента. Использование ИПАА в качестве гидрофильного сомономера приводит к получению термочувствительных амфифильных сетчатых сополимеров, в то время как сополимеры ГЭМА–ПЭДМА термочувствительностью не обладают.

ВЫВОДЫ

1. Изучены кинетические особенности и механизм конкурирующих реакций роста цепи и мецепного обмена при анионной полимеризации ГЭА под действием *трет*-бутоксиды лития. Обнаружено «аномальное» соотношение энергий активации реакций роста цепи и мецепного обмена, связанное с участием гидроксильной группы в изменении реакционной способности двойной связи и сложноэфирной группы мономера, образующегося полимера и растущих активных центров процесса полимеризации.
2. Синтезированы, выделены и охарактеризованы водорастворимые акриламидные мономеры N-метилолакриламид, N-метилолметакриламид, N,N-диэтаноллакриламид, N,N-диэтанолметакриламид, N,N-метилэтаноллакриламид и N,N-метилэтанолметакриламид.
3. Исследованы особенности термодинамики, кинетики и механизма анионной полимеризации ряда гидроксилалкил(мет)акриламидных мономеров, N-изопропилакриламида и акриламида под действием *трет*-бутоксиды лития.

Установлено, что исследованные полимеризационные системы имеют «живущий» характер, и реакции межцепного обмена, приводящие к образованию побочных продуктов, отсутствуют. Реакционная способность (мет)акриламидных мономеров убывает в ряду МАА >> АА > ИПАА; мономеры ДЭАА, ДЭМАА, МЭАА и МЭМАА не вступают в анионную полимеризацию. Продукты анионной полимеризации акриламидных мономеров представляют собой разветвленные сополимеры, содержащие гетероцепные и карбоцепные фрагменты. Впервые обнаружено, что водный раствор продукта анионной полимеризации ИПАА обладает термочувствительностью.

4. Изучены кинетические и термодинамические закономерности радикальной полимеризации ряда гидроксисил(мет)акриламидных мономеров, N-изопропилакриламида и акриламида в воде и органических растворителях. Установлено, что их реакционная способность изменяется в ряду МАА > акриламид > МЭАА \geq ИПАА \geq ДЭАА >> ММАА. Мономеры N,N-диэтанолметакриламид, N-метил-N-этанолметакриламид не вступают в реакцию радикальной полимеризации. Синтезированные полимеры растворимы в воде; продукты, полученные при полимеризации в присутствии сшивающих агентов, образуют гидрогели. Установлено, что гидрогели полимеров акриламида, N-метилолакриламида и N,N-диэтанололакриламида не претерпевают фазовых превращений в интервале температур 7-95°C.
5. Предложен метод синтеза новых сетчатых сополимеров на основе гидрофобного полиэфирдиметакрилата и гидрофильных (мет)акрилатных и акриламидных сомономеров, позволяющий варьировать их амфифильные свойства в широких пределах в зависимости от их состава и природы гидрофильного компонента. Использование ИПАА в качестве гидрофильного сомономера приводит к получению термочувствительных амфифильных сетчатых сополимеров; сополимеры ГЭМА-ПЭДМА термочувствительностью не обладают.

Список цитируемой литературы

1. Розенберг Б.А. Макромолекулярный дизайн с использованием акриловых мономеров, содержащих группы с активным атомом водорода. // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 45. №7. С. 1389-1425.
2. Laschewsky A., Rekaý E.D., Wischerhoff E. Tailoring of stimuli-responsive water soluble acrylamide and methacrylamide polymers. //Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 276-286.
3. Эстрин Я. И., Комратова В. В., Эстрина Г. А., Лодыгина В. П., Розенберг Б. А. Селективность ацилирования этаноламинов (мет)акрилоилхлоридами. // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 11. С. 140-147.
4. Gibas M., Korytkowska-Walach A. Oligomerisation of hydroxymethacrylates via Michael-type addition. // Polymer. 2003. V. 44. P. 3811-3816.
5. Afroze F., Nies E., Bergmans H. Phase transitions in the system poly(N-isopropylacrylamide) / water and swelling behaviour of the corresponding networks. // J. Molec. Struct. 2000. V. 554. P. 55-68.
6. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопов Н. С. // Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия. 1978.

7. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. Изд-во М.: АН СССР. 1959.
8. Розенберг Б. А., Богданова Л. М., Бойко Г. Н., Гурьева Л. Л., Джавадян Э. А., Сурков Н. Ф., Эстрина Г. А., Эстрин Я. И. Синтез новых полиэфирди-(мет)акрилатов на основе гидроксикарил(мет)акрилатов. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 952-960.
9. Комаров Б. А., Джавадян Э. А., Эстрина Г. А., Розенберг Б. А. Механизм образования карбоцепей при анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов под действием калия // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 405-411.
10. Тагер А. А. // Физикохимия полимеров. М., 1978.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах.

1. Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А., Зуев М.Б., Ткачук А.И. Межцепной обмен при анионной полимеризации гидроксикарил(мет)акрилатов. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т.49. № 2. С. 206-215.
2. Гурьева Л. Л., Ткачук А. И., Джавадян Э. А., Эстрина Г. А., Сурков Н. Ф., Сулименков И. В., Розенберг Б. А. Исследование кинетики и механизма анионной полимеризации акриламидных мономеров. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т.49. № 9. С. 1635-1648.
3. Гурьева Л. Л., Ткачук А. И., Эстрин Я. И., Комаров Б. А., Джавадян Э. А., Эстрина Г. А., Богданова Л. М., Сурков Н. Ф., Розенберг Б. А. Синтез и радикальная полимеризация водорастворимых акриламидных мономеров. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т.50. С. 446-455.
4. Ткачук А.И., Комаров Б.А. Синтез, очистка и полимеризация N-метилолакриламида. Сб. тез. 11й Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик – 2004. С. 256.
5. Комаров Б.А., Эстрина Г.А., Ткачук А.И., Розенберг Б.А. Структура и динамика превращения 2-гидроксиэтилакрилата под действием трет-бутилата лития. Сб. тез. 11й Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик – 2004. С. 139.
6. Ткачук А.И., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А., Комаров Б.А., Зуев М.Б., Розенберг Б.А. Особенности процесса анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата. Сб. тез. научной конф. отдела полимеров и композ. материалов. ИХФ РАН. Звенигород. 2005. С. 21.
7. Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. Синтез и полимеризация мономеров акриламидного ряда. Сб. тез. научной конф. отдела полимеров и композ. материалов. ИХФ РАН. Звенигород. 2005. С. 13.
8. Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. Анионная полимеризация акриламидных мономеров. Сб. тез. 12й Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик – 2005. С. 61.
9. Ткачук А.И., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. Синтез новых водорастворимых мономеров и полимеров. Сб. тез. 12й Всерос. конф. «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик – 2005 г., С. 213.
10. Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И., Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. Анионная и радикальная полимеризация некоторых производных (мет)акриламидов. Тез. докладов. 9я Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры -2005». Одесса. 2005. С. 102.
11. Ткачук А.И., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. Межцепной обмен при анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата. Тез. докладов, 9я Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры -2005». Одесса. 2005. С. 132.
12. Эстрина Г.А., Заспинок Г.С., Гурьева Л.Л., Эстрин Я.И., Ткачук А.И., Розенберг Б.А. Исследование олигомеризации N-изопропилакриламида методом жидкостной хроматографии. Тез. докладов. 9я Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры -2005». Одесса. 2005. С. 136.
13. Ткачук А.И., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А. Синтез новых водорастворимых мономеров акриламидного ряда и изучение их анионной и радикальной полимеризации. Доклады по проектам программы ОХНМ-4, Малый полимерный конгресс. Москва. 2005. С. 129

14. Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А. Анионная полимеризация акриламидных мономеров. Тез. докладов, 4я Всерос. Каргинская конф. «Наука о полимерах 21-му веку». Москва. МГУ – 2007. Т.2. С. 109.
15. Ткачук А.И., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Комаров Б.А., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А. Синтез новых водорастворимых (мет)акриламидных мономеров и исследование процессов их радикальной полимеризации. Тез. докл. 4я Всерос. Каргинская конф. «Наука о полимерах 21-му веку». Москва. МГУ–2007. Т. 2. С. 280.

Для заметок

Заказ № 41/10/08 Подписано в печать 11.09.2008 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 1,75



ООО "Цифровичок", тел. (495) 797-75-76; (495) 778-22-20
www.cfr.ru ; [e-mail: info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)

